ESSAI CHIMIQUE SUR LES REACTIONS FOUDROYANTES

BRIANCHON

1825

ESSAI CHIMIQUE

SUR

LES RÉACTIONS FOUDROYANTES

(EXTRAIT.)

Par C. J. Brianchon,

Capitaine d'Artillerie.

PARIS,

DONDEY-DUPRÉ PÈRE ET FILS, Imp.-Lib., rue Saint-Louis, nº 46, au Marais, et rue Richelieu, nº 67;

ANSELIN et POCHARD, Libraires, rue Dauphine, nº 9;

MEILLAC, Libraire, cloître Saint-Benoît.

1825.

IMPRIMERIE DE DONDEY-DUPRÉ.

ESSAI CHIMIQUE

SUR

LES RÉACTIONS FOUDROYANTES,

(EXTRAIT.)

EXPÉRIENCES ET RECHERCHES SUR LES MIXTES FULMINANS.

Les mixtes *fulminans* sont ceux qui, chauffés à l'air libre, se dissipent avec bruit.

L'hypothèse de Berthollet, sur la cause des fulminations, ne rend pas compte de toutes les circonstances qui accompagnent ces phénomènes. Tel est le motif qui nous a porté à faire des recherches sur un sujet qui intéresse à la fois la physique et l'artillerie. Ces recherches nous ont suggéré une théorie nouvelle, qui cadre avec les faits; nous allons d'abord l'exposer, puis nous étudierons des exemples choisis, savoir :

L'or fulminant;

Le cyanate d'argent;

La poudre fulminante.

Enfin, nous proposerons, pour cette dernière substance, un emploi particulier, utile à l'art militaire.

Nouvelle théorie de la fulmination.

Dans l'histoire de chacun des mixtes fulminans, nous constaterons les résultats d'expérience que voici :

1° Dans leur effet sur une surface plane, les mixtes fulminans développent une force principale, qui agit dans le sens de la gravité;

2° Lorsqu'une petite quantité de mixte fulminant est renfermée dans un grand vase de verre, clos, celui-ci supporte, sans se rompre, une chaleur capable d'opérer la réaction du mixte, tandis qu'il se brise toutes les fois qu'il peut donner entrée à l'air extérieur;

3° Tout mixte fulminant contient de l'oxigène;

4° Les produits stables, qui tendent à se former par l'action de la chaleur sur le mixte fulminant, exigent plus d'oxigène que n'en contient celui-ci.

De ces faits, nous tirons cette conséquence générale :

« La fulmination ne procède pas d'une simple expansion de » gaz ou de vapeurs; il se produit en outre, dans ces réactions » foudroyantes, une vive succion d'oxigène, exercée par le » mixte sur l'atmosphère ambiante. »

On voit ainsi d'où naît l'effort descendant que manifestent les mixtions fulminantes lorsqu'elles sont chauffées à l'air libre : au moment où la chaleur appliquée rompt l'association actuelle des principes du mixte, pour en établir une autre éminemment stable, il arrive que, pour se constituer, cet ordre final de combinaisons éprouve un défaut partiel d'oxigène; alors, par l'énergie même avec laquelle les produits tendent à se former, et par le mouvement déjà imprimé vers cette formation, le mixte enlève brusquement à l'atmosphère tout l'oxigène dont il a besoin; les colonnes d'air se précipitent donc sur le support et le choquent violemment.

La quantité d'oxigène déjà existante dans le mixte, joue un rôle essentiel dans la fulmination; elle sert d'amorce; elle commence le mouvement, et détermine l'appel des colonnes d'air.

L'expérience bien connue du *casse-vessie*, laquelle se fait avec la machine pneumatique, offre une image sensible de la force écrasante qui se développe dans les fulminations.

De l'or fulminant.

L'or fulminant, désigné par Berthollet sous le nom *d'orate d'ammoniaque*, est une poudre jaunâtre formée de la combinaison du peroxide d'or avec l'ammoniaque. Ce mixte est insoluble. L'eau bouillante ne l'altère point. Lorsqu'il est chauffé progressivement à l'air libre, jusqu'à la température d'environ 200°, il fulmine violemment.

Crollius, Lémery, et beaucoup d'autres praticiens, reconnaissent dans l'effet de l'or fulminant une action dépressive que ne produit point la poudre à tirer. Aux expériences qu'ils apportent en preuve, nous ajouterons les suivantes : « Dix ou » douze grains (*d'or fulminant*), posés sur une lame de métal, » la *percent et la brisent* pendant la fulmination; une moindre » quantité y fait un creux; en la diminuant encore, la surface » est seulement attaquée; ce qui n'arrive jamais avec la poudre » à canon, quoiqu'en quantité beaucoup plus considérable. » (Bergman.) — « Sur une lame d'argent, un demi-grain d'or » fulminant laisse après l'explosion une cavité propre à recevoir » un pois. » (Sage.) — Voyez aussi Thomson, *Système de Chimie*.

Ces expériences montrent que l'or fulminant possède à l'air libre une énergie destructive considérable, et Bergman ajoute qu'*il frappe plus violemment ce qu'il touche, que ce qui est un peu plus éloigné, quoique d'ailleurs très-prochain.*

Faisons voir maintenant le peu d'effet que produit le mixte en vase clos : « Je pris un tube de verre d'un doigt d'é- » paisseur, et long d'une demi-aune, dont l'extrémité était » terminée en pointe; j'enfonçai le côté pointu du tube dans

» l'eau, de manière que le tiers en resta vide; je bouchai » ce tube sous l'eau; je le retirai de l'eau dont j'observai la » hauteur dans le tube : alors je tins le tube un peu horizonta- » lement, et j'y introduisis environ un grain d'or fulminant, » en observant bien que ce côté vide ne fût pas mouillé; je » fermai aussi cette extrémité avec un bouchon qui joignait » bien; je tins le tube dans la même position au-dessus d'une » chandelle allumée, et je chauffai la place où était l'or fulmi- » nant. Quelques heures après l'inflammation et le refroidisse- » ment parfait du tube, j'ouvris son extrémité terminée en » pointe; il en jaillit un peu d'eau. Je répétai cette expérience » à plusieurs reprises avec le même succès. L'air produit occu- » pait l'espace d'un gros et demi d'eau.» (Schèele.) — « J'ai » rempli d'eau bouillie une petite cornue de verre, dans laquelle » j'avais mis de l'or fulminant; j'ai distillé cette eau à l'appareil » pneumatique; lorsque la cornue s'est trouvée sèche, l'or ful- » minant a détonné pour la plus grande partie, et quoiqu'il y » en eût sept grains, la cornue n'a pas éclaté. » (Berthollet.) » — L'or fulminant enfermé dans des vases de métal bien » fermés et suffisamment solides, se réduit *sans bruit* et sans » laisser aucune trace d'explosion........................
» La Société royale de Londres à fait faire à ce sujet plusieurs » expériences de comparaison : on mit pareille quantité de » poudre à canon et d'or fulminant dans des globes de fer, » qui furent ensuite placés sur des charbons ardens; celui qui » contenait la poudre éclata avec violence; l'autre resta entier » et sans faire aucune explosion. Il en arriva de même lorsqu'on » se servit de globes d'acier. » (Bergman.)

L'un des meilleurs procédés, pour faire l'or fulminant, consiste à dissoudre à chaud le métal dans un mélange de muriate d'ammoniaque et d'acide nitrique. Versant ensuite dans cette dissolution, qui est jaune, une faible lessive de potasse, jusqu'à parfaite décoloration, l'oxide d'or ammoniacal se précipite, et la liqueur ne retient que du muriate de potasse. On

décante ou l'on filtre ; on édulcore, et l'on fait sécher à l'ombre.

Nous ferons voir qu'en traitant l'or métallique, comme il vient d'être dit, par une proportion convenable d'acide nitrique et de muriate d'ammoniaque, la dissolution jaune qu'on obtient est un sel double cristallisable qui renferme un atome de trito-muriate d'or $\dddot{A}u\ \dot{M}^3$ et trois atomes de muriate d'ammoniaque $3\dot{N}\ H^6\ \dot{M}$; d'où nous conclurons que, lorsqu'on verse de la potasse dans la solution de ce muriate double, le précipité qu'on obtient, et qui est l'or fulminant, se compose de un atome de tritoxide d'or et de trois atomes d'ammoniaque.

Ce dernier résultat étant l'une des bases de notre théorie de la fulmination, nous allons en donner ici une démonstration fort brève. La méthode que nous venons de suivre, pour la préparation de l'or fulminant, est celle de Lémery, de l'Académie des Sciences. Ce chimiste, observateur exact et scrupuleux, comme le nomme Lavoisier, reconnaît que trois parties d'or pur, traitées par cette méthode, rendent quatre parties d'or fulminant sec. Maintenant, l'or pèse atomiquement 2486, et l'ammoniaque 214. 57 : conséquemment, si, comme nous venons de l'annoncer, l'orate d'ammoniaque est formé de un atome de tritoxide et de trois atomes d'alcali, son poids atomique sera de 3429. 71 ; c'est-à-dire que trois parties d'or pur équivaudraient à 4. 139 d'or fulminant, car,

$$2486 : 3429.71 :: 3 : x = 4.139.$$

Or, cette proportion cadre avec les données de l'expérience, rapportées par Lémery; donc, en effet, *l'or fulminant se compose de un atome de tritoxide d'or et de trois atomes d'ammoniaque.*

$$\dddot{A}u + 3\dot{N}\ H^6$$

Le fait sur lequel nous venons d'asseoir ce théorême est confirmé par un grand nombre d'auteurs : Kunckel, Deidier, Schèele,

Baumé, Richter, M. Proust, et beaucoup d'autres. La plupart même de ces chimistes ont reconnu que trois parties d'or rendent quatre parties et une petite fraction d'or fulminant sec.

Les produits éminemment stables qui tendent à se former dans la fulmination de l'orate d'ammoniaque sont évidemment : un atome d'or réduit à l'état métallique Au ; trois atomes de gaz azote $3\dot{N}$, et neuf atomes de vapeur d'eau $9H^2O$; or on voit, par la composition même du mixte, que celui-ci n'a pas assez d'oxigène pour constituer entièrement ce dernier produit ; il lui en manque six atomes, qu'il soutire brusquement de l'atmosphère ; de là naît l'énergie fulminante.

Ce que nous avons exposé précédemment suffit pour montrer en quoi la fulmination diffère de l'explosion :

L'explosion est toujours le résultat d'une simple force expansive ;

La fulmination est un phénomène complexe ; son effet mécanique se compose de forces expansives et de forces dépressives.

L'énergie destructive d'un mixte explosif atteint son plus grand effet quand le support est une capacité close. Elle est au contraire à son minimum lorsque le support est une surface plane. On sait que la poudre à tirer se comporte ainsi (*).

Pour les mixtes fulminans, la force résultante dépend d'une loi compliquée dont il est difficile d'offrir autre chose qu'un aperçu. Qu'on isole par la pensée les deux natures de forces qui naissent dans la fulmination : il est évident que la force dépressive atteint son maximum quand le support est une sur-

(*) En 1822, nous avons publié à Paris une théorie chimique de la poudre à tirer.

face plane, et qu'elle est nulle quand le support est une capacité close. Le contraire a lieu pour la force expansive.

Particularisons ces vues générales, et prenons pour exemple les effets de l'orate d'ammoniaque.

Si le support est plat, l'azote et la vapeur d'eau se répandent librement dans l'atmosphère; leur essor est seulement dévié par l'affluence rapide des colonnes d'air qui fondent sur le mixte. La force vive est donc alors simplement écrasante, et si le support est brisé sous le choc, les éclats doivent descendre verticalement; ils ne peuvent être écartés de cette direction que par des obstacles qui les feraient rejaillir.

Quand le support est un vase clos résistant, il n'y a point de fulmination proprement dite : la force développée est simple, et de nature expansive; les produits de la décomposition du mixte sont alors : un atome de métal réduit, un atome d'azote, trois atomes de vapeur d'eau, et deux atomes de gaz ammoniac. Ces produits peuvent être facilement récoltés à l'aide de l'appareil hydrargyro-pneumatique : il suffirait de mettre l'or fulminant dans une cornue dont le bec plongeât dans le bain de mercure, ce qui ôte tout accès à l'air extérieur. C'est à peu près ainsi qu'opéraient Schèele, Berthollet, Richter, Martinowich ; et pour tempérer la tendance explosive, Schèele mêlait une grande quantité de sulfate de potasse avec l'or fulminant qu'il distillait en vase clos.

Enfin, et c'est ici le cas le plus difficile et le plus dangereux, il peut arriver que le mixte occupe le fond d'une capacité creuse, ouverte ou mal bouchée : l'azote et la vapeur d'eau, émis par la réaction chimique, trouvent alors un obstacle à leur expansion ; ils pressent d'autant plus les parois du support qu'ils sont eux-mêmes froissés et refoulés par l'affluence rapide de l'air atmosphérique qui traverse leur courant. Des forces opposées compriment donc violemment l'épaisseur du vase, et, si celui-ci est formé d'une matière fragile, il se trouve pulvérisé

dans cette tourmente. Cette dernière circonstance, qui montre comment, dans leurs effets mécaniques, les mixtes fulminans diffèrent des mixtes simplement explosifs, est spécifiée dans toutes les relations d'accidens causés par les sels fulminans. On conçoit d'ailleurs très-bien que, si le vase n'est point d'épaisseur uniforme, les parties minces seront seules pulvérisées, tandis que les autres se partageront en éclats plus ou moins gros qui seront lancés avec force.

Pour plus de simplicité, et pour nous conformer à l'usage suivi dans les expériences de fulmination, nous entendrons à l'avenir, à moins d'une spécification contraire, que le support du mixte est une surface plane, ou peu courbée.

Lorsqu'on fait une expérience de fulmination sous la cheminée, l'âtre se trouve, après le coup, tout parsemé de suie. Ce ramonage brusque est un nouvel indice de la descension rapide des colonnes d'air.

L'orate d'ammoniaque fulmine d'autant mieux qu'il est plus pur, et qu'il est chauffé plus graduellement. Dans cette action maxima, il ne se manifeste aucune lumière, et les corps inflammables qu'on placerait dans le voisinage du mixte, ne prennent point feu. Ce fait est d'autant plus remarquable qu'on sait très-bien que, dans la combinaison de l'oxigène avec l'hydrogène, il se produit non-seulement de la lumière, mais encore beaucoup de chaleur. Il faut donc admettre que les colonnes d'air, dans leur affluence rapide, exercent un pouvoir refroidissant considérable. A l'appui de cette opinion, il convient d'observer que, lorsqu'on chauffe l'or fulminant en vase clos, jusqu'au point de décomposition, il y a toujours production de lumière. Ce dernier effet se présente encore à l'air libre, quand le mixte est impur, ou qu'il est chauffé sans ménagement; aussi a-t-on remarqué que, dans ce cas, l'énergie fulminante se trouve affaiblie.

Le procédé que nous avons suivi, dans la préparation de l'or fulminant, peut être remplacé par un autre plus expéditif, lequel se compose également de deux opérations : on traite d'abord un mélange convenable d'or pur et de muriate d'ammoniaque par une proportion d'acide nitro-muriatique, dosé comme nous l'indiquerons ; le métal se dissout fort vite ; après quoi, on verse de la potasse dans cette dissolution jaune ; l'or fulminant se précipite à mesure.

Lorsqu'on frappe à l'air libre, ou qu'on froisse simplement entre deux corps durs, un sel fulminant, l'orate d'ammoniaque par exemple, il éprouve d'ordinaire une réaction bruyante et destructive, qui est un mode particulier de fulmination. Pour suivre la marche de ce phénomène, il faut concevoir que la chaleur, ou plutôt l'électricité, qui se développe dans le froissement que subit une portion, ou même une seule molécule de la masse pulvérulente, trouble l'équilibre chimique de cette molécule, et y provoque un ordre de combinaison plus stable. Par cette perturbation, l'oxigène atmosphérique est soutiré, et les colonnes d'air, animées d'une vitesse descendante, heurtent chacune des autres molécules de la masse, et en déterminent ainsi la fulmination simultanée. Tel serait, par exemple, l'effet produit, si l'on broyait un sel fulminant dans un mortier de verre. — Nous montrerons plus loin en quoi ce mode de réaction peut différer de la *détonnation par le choc.*

Par l'effet d'un froissement vif, les sels fulminans peuvent éprouver sous l'eau même une réaction brusque, qui n'est alors qu'une simple explosion. L'argentate d'ammoniaque et le cyanate d'argent, qui sont des combinaisons peu stables, se prêtent particulièrement à cette expérience dangereuse.

Berthollet supposait que l'orate d'ammoniaque, et généralement tous les oxides ammoniacaux fulminans, ne contenaient que la quantité d'hydrogène nécessaire pour saturer tout l'oxigène de l'oxide, et il attribuait les grands effets de la fulmination au dégagement de l'azote, et surtout à l'expansion de la vapeur d'eau. Nombre d'objections tendent à ruiner cette doctrine. Par exemple : comment accorder cette constitution hypothétique de l'orate d'ammoniaque avec le résultat d'expérience que nous avons emprunté de Lémery? Comment résoudre la contradiction manifeste à laquelle Berthollet lui-même fut conduit, lorsque, d'après son hypothèse sur la nature de l'or fulminant, il voulut conclure la quantité d'hydrogène renfermée dans l'ammoniaque? Comment admettre qu'une émission de fluides élastiques, telle rapide qu'elle soit, puisse, à l'air libre, et sur une surface plane, causer les effets destructeurs que nous avons rapportés? Enfin, comment expliquer l'amortissement que subit l'énergie fulminante dans les vases clos?

Ayant reconnu que, dans un vase fermé, les dissolutions de chlorures neutres n'attaquent pas les métaux, tandis qu'elles les corrodent à l'air libre, Davy conclut que, dans ce dernier cas, le métal immergé soutire progressivement l'oxigène atmosphérique pour se combiner ensuite au chlorure. Pareilles circonstances ont lieu avec d'autres liquides, avec l'ammoniaque, par exemple; et si le cuivre est le métal immergé, les progrès de l'action chimique s'aperçoivent à la teinte bleue que prend le bain.

Basés sur ces faits, et guidés par l'analogie, nous pensons que les deux substances fulminantes nommées, l'une *iodure d'azote*, l'autre *chlorure d'azote*, ne sont point des composés binaires, mais bien des oxides ammoniacaux, l'un à base d'iode, l'autre à base de chlore. Ces substances, comme on sait, se pré-

parent toujours à l'air libre ; et nous sommes portés à croire que, pendant l'opération, l'iode et le chlore s'oxident aux dépens de l'atmosphère, pour s'unir ensuite à l'ammoniaque présent, et donner ainsi naissance, soit à de l'oxide ammoniacal d'iode, soit à de l'oxide ammoniacal de chlore. Si telle était effectivement la constitution des deux substances, il deviendrait facile, dans le sens de notre théorie, d'expliquer leur aptitude fulminante. Observons au surplus que cette constitution présumée n'est point en opposition directe avec les résultats analytiques obtenus par les savans chimistes qui ont étudié les substances fulminantes dont il s'agit en ce moment, et qu'il est possible d'interpréter ces résultats dans notre hypothèse.

Du cyanate d'argent.

La préparation de ce sel fulminant et les dangers qu'elle présente sont bien connus : on verse dans l'alcool une quantité convenable de nitrate d'argent, avec excès d'acide ; le mélange liquide, porté à l'ébullition, se trouble bientôt, et laisse déposer le cyanate, qu'il faut séparer, laver, et sécher à l'ombre.

Si, d'après le même procédé, on verse dans l'alcool une proportion de nitrate de mercure, avec excès d'acide, il se forme encore un précipité cristallin fulminant, qu'on désigne sous le nom de *cyanate de mercure*.

La constitution du cyanate d'argent paraît constante. Celle du cyanate de mercure varie entre de certaines limites.

Soumis à une température de 150 à 200°, l'un et l'autre de ces cyanates éprouve, à l'air libre, une décomposition foudroyante ; et, si le support est plat ou très-ouvert, la force développée est verticale et descendante.

6 centigrammes de cyanate d'argent, mis dans un fort verre

de montre, ont été chauffés graduellement. Bientôt la fulmination s'est fait entendre, une petite flamme s'est manifestée, et le verre s'est précipité en éclats dans le brasier.

12 centigrammes du même cyanate ont été mis dans une cornue de verre, de six litres, dont on a plongé le bec dans l'eau, après l'avoir suspendue en l'air avec des cordons, afin qu'elle pût osciller librement sans éprouver de contre-coups. Ces dispositions faites, on a chauffé la panse à l'endroit où se trouvait rassemblée la matière cristalline. Au bout de quelques minutes, la réaction chimique s'est opérée sans bruit, bien qu'elle fût vive, à en juger, soit par la grande quantité de lumière qui s'est développée, soit par les bulles nombreuses qui se sont en même tems dégagées sous l'eau. La cornue a très-bien résisté, et, quoique le fond n'eût guère que l'épaisseur d'un fort verre de montre, elle s'est conservée intacte et sans fêlures. L'intérieur s'est trouvé enduit d'une couche d'argent qu'il a été facile d'enlever par l'acide nitrique.

Le cyanate de mercure, soumis à de pareils essais, a donné les mêmes résultats.

Selon MM. Gay-Lussac et Liebig, le cyanate d'argent renferme 0,772 d'oxide métallique, et l'acide cyanique se compose d'une paire d'atomes de cyanogène et d'oxigène. Le sel a donc pour expression,

$$\ddot{A}g\,(\dot{N}C^2 + O)^2 = 3759.05$$

d'où l'on voit qu'il contient précisément assez d'oxigène pour oxider tout son carbone, en sorte qu'il est probable que, lorsqu'on chauffe la matière cristalline en vase clos, comme nous l'avons fait, les produits gazeux qu'elle donne, sont : deux atomes d'azote, $2N$, et quatre atomes d'oxide de carbone, $4\dot{C}$; le résidu fixe étant un atome d'argent Ag. Dans ce cas particulier, où la décomposition n'est pas foudroyante, on

juge, par la masse de lumière émise, combien est forte la température qu'excite le mouvement chimique, et l'on explique en conséquence l'aptitude qu'ont les cyanates à jouer le rôle de mixtes explosifs, même sous l'eau.

Des circonstances très-différentes ont lieu à l'air libre quand on y décompose le sel par l'application de la chaleur. Il faut en conclure que l'équilibre final n'est plus le même, et qu'ici les produits aériformes diffèrent de ceux que donnait l'expérience en vase clos.

Cherchons, par voie d'induction, quels peuvent être ces derniers produits aériformes, ceux que donne le cyanate quand il fulmine : on sait que, à l'aide de la chaleur, le gaz oxide de carbone, mis en contact, soit avec l'oxigène, soit avec l'air atmosphérique, se convertit en gaz acide carbonique, qui est en conséquence une combinaison plus stable. Ainsi, l'on peut concevoir que, dans la décomposition fulminante du cyanate, quatre atomes complémentaires d'oxigène sont vivement soutirés de l'air pour convertir tout le carbone en gaz acide carbonique. Alors s'expliquent facilement toutes les circonstances de la réaction foudroyante.

Remarquons, cependant, qu'il n'est pas nécessaire, pour que la fulmination ait lieu, que les atomes complémentaires d'oxigène soient tous quatre soutirés; la capture d'un seul, ou de deux ou de trois suffit; et le degré même de stabilité que possède le gaz oxide de carbone, doit faire présumer que véritablement l'énergie fulminante des cyanates n'atteint jamais le maximum auquel la théorie nous avait d'abord conduit; aussi voit-on souvent de la flamme dans la fulmination de ces mixtes.

Howard et Silliman ont exposé plusieurs faits relatifs aux cyanates. Toutes les circonstances qu'ils rapportent s'accordent avec notre théorie. Nous donnerons plus tard ces détails.

De la poudre fulminante.

La poudre fulminante est un mélange de une partie de soufre, deux de *perlasse* (*), et trois de nitre. Ce dosage, enseigné par tous les auteurs depuis Lémery, qui l'a fait connaître, est le résultat des essais pratiques que ce chimiste a faits pour déterminer la proportion des trois matières propre au maximum d'énergie fulminante.

Lémery, Fourcroy, Thomson, Ure, et tous les physiciens qui ont observé l'effet de la poudre fulminante, reconnaissent que, sur une surface plane ou peu courbée, elle porte son action vers le bas et tend simplement à précipiter le support.

Saluces a démontré par expérience que ce mixte, qui fulmine si violemment au contact de l'atmosphère, et qui perce la capsule métallique employée comme support, ne fait aucun bruit dans le vide et ne brise pas même alors le flacon de verre mince qui le contient. Dans ce dernier cas, il se manifeste beaucoup de lumière pendant la réaction chimique, circonstance qui n'a pas lieu dans la fulmination à l'air libre.

Le dosage répond à cette proportion atomique :

Quatre atomes de soufre	=	$4S.$	=	804. 64. . .	1
Un atome de perlasse	=	$\ddot{K}\,\ddot{C}^2$	=	1730. 49. . .	$2\frac{1}{6}$
Un atome de nitre	=	$\ddot{K}\,\overset{:::}{N}^2$	=	2534. 35. . .	$3\frac{1}{6}$

Ce qui nous apprend d'abord que la quantité de soufre équivaut à toute la potasse présente, pour former deux atomes de sulfate de potasse $2\,\ddot{K}\,\dddot{S}^2$.

(*) Sous-carbonate de potasse sec.

Les trois facteurs, soufre, perlasse, nitre, sont écrits ici dans l'ordre de leur fusibilité. Donc, les deux premiers réagissent d'abord l'un sur l'autre, pour former de l'hépar, qui, par l'effet gradué de la chaleur, réagit à son tour sur le nitre. L'expérience confirme ceci : l'hépar, préparé isolément avec un gramme de soufre et deux grammes de perlasse, étant mêlé ensuite et chauffé avec trois grammes de nitre, à l'air libre, donne un bruit pareil à celui qu'on obtient de six grammes de poudre fulminante ordinaire.

Maintenant, M. Berzélius a fait connaître que, lorsque le sous-carbonate de potasse est fondu avec deux atomes de soufre, tout l'acide carbonique se dégage progressivement pendant la formation de l'hépar ; donc cet acide ne joue aucun rôle dans la fulmination libre. De fait, il est prouvé depuis long-tems qu'on n'affaiblit en rien l'énergie de la poudre fulminante en y remplaçant la perlasse par un équivalent de potasse pure.

M. Berzélius a de plus démontré que, dans cette fusion du soufre avec la potasse, il se forme tout le sulfate possible, en sorte que l'hépar résultant est un mélange de sulfate de potasse et de sulfure de potassium, qui sont, comme on sait, deux combinaisons très-énergiques. On peut donc envisager la formation de l'hépar comme régie par la force de sulfatisation, donnant lieu à deux produits, dont l'un, le sulfate, est très-fixe, et dont l'autre, le sulfure, est *volatilisable*.

On sait d'ailleurs que lorsque le nitrate de potasse est fondu avec deux atomes de soufre, toute la potasse est convertie en sulfate.

Ainsi, des quatre atomes de soufre qui entrent dans la poudre fulminante, deux agissent d'abord sur la perlasse pour la convertir en hépar, qui se joint aux deux autres atomes de soufre pour attaquer le nitre; et ces actions successives, fomentées par l'accroissement de température, tendent vers un équilibre émi-

nemment stable, qui consiste dans la formation finale de deux atomes de sulfate de potasse, et dans le dégagement du gaz azote.

Or, d'après la constitution même des facteurs, et d'après la preuve que nous avons que tout l'acide carbonique s'est dégagé avant la fusion du nitre, il est évident qu'il manquera deux atomes d'oxigène pour compléter le sulfate de potasse, qui tend à se former. Ce complément d'oxigène sera donc brusquement soutiré de l'atmosphère ambiante, ce qui occasionera la chute soudaine des colonnes d'air; celles-ci, dans leur vitesse descendante, heurteront violemment le support, et disperseront le sulfate.

L'effet de la poudre fulminante tient beaucoup à la relation de fusibilité qui existe entre les trois facteurs. Ainsi, on affaiblit l'énergie foudroyante de ce mixte, en y remplaçant le salpêtre, soit par le nitrate de soude, soit par le nitrate de baryte; on l'exalte au contraire en substituant le *natron* (*) à la perlasse. Celle-ci même vaut moins, pour l'effet, que la potasse pure.

Il est entendu que ces substitutions doivent se faire par équivalence, et non poids pour poids.

Ayant recherché les diverses modifications dont est susceptible la poudre fulminante, en y variant la nature des facteurs, nous avons tenté d'y remplacer le nitre par le chlorate de potasse; mais, par cette substitution, le mixte perd son aptitude fulminante: il n'éprouve plus qu'une simple déflagration (vive, mais non bruyante,) lorsqu'on le chauffe graduellement sur un support très-évasé. Nous avons également fait plusieurs dosages binaires de chlorate et de soufre, et nous avons reconnu que ce mélange, qui détonne si facilement et si fortement par le choc, n'éprouve aucune réaction foudroyante quand il est chauffé dans

(*) Sous-carbonate de soude cristallisé.

une capsule ; une vive déflagration est encore ici le seul effet produit.

Le bas prix des matières qui composent la poudre fulminante, et la force prodigieuse que déploie celle-ci, par la fusion ignée, nous font penser qu'un tel mixte pourrait servir d'agent mécanique pour écraser, enfoncer, déprimer, ou faire ébouler des corps résistans de grandes dimensions ; nous avons l'intention d'en proposer l'emploi pour ruiner subitement les ponts qu'une armée aurait intérêt de détruire ; et nous demanderons qu'il soit fait à ce sujet des expériences.

ADDITION.

Mixte fulminant de Bayen.

Versez un excès de potasse caustique dans la solution d'un deuto-sel de mercure (du sublimé-corrosif, par exemple), il se formera un précipité orangé qu'il faudra séparer, laver et sécher.

Si l'on prend onze parties de ce précipité sec, et que, après les avoir mêlées avec deux parties de soufre en poudre, on chauffe le tout progressivement sur un feu doux, la matière éprouve bientôt une réaction foudroyante. Bayen s'est asssuré que la vapeur violette, qui se dégage à ce moment, est du cinabre pur.

Lorsqu'on fait ainsi fulminer un gramme de cette mixtion dans un verre de montre, celui-ci se brise au moment où le bruit se fait entendre, et les éclats se précipitent dans le brasier. Mais lorsque le même poids de matière se trouve placé au fond d'une grande cornue de verre, qu'on a suspendue, et dont on a plongé le bec dans l'eau, la réaction chimique, déterminée par l'application de la chaleur, s'opère sans bruit, et sans

endommager le vase. La poudre de Bayen se comporte donc en ceci comme les autres mixtes fulminans.

Il nous reste à statuer sur la nature du précipité orangé qu'on emploie dans cette poudre.

Ce précipité orangé, que nous avons obtenu en versant un excès de potasse dans le deuto-sel de mercure, ne retient aucune portion de l'acide du sel; les réactifs le démontrent; il faut donc le considérer comme une combinaison des oxides de mercure et de potassium. Cette conséquence résulte à la fois, et du mode de préparation, et des principes de la statique chimique, et de l'affinité que nous supposons exister entre les deux oxides.

Cette affinité présupposée est l'état probable des choses. On sait en effet : que deux corps ne s'unissent chimiquement qu'autant qu'ils sont affectés d'électricités contraires, l'une positive, l'autre négative; qu'il suffit que deux corps aient des dispositions électriques opposées pour qu'ils soient aptes à se combiner; que l'énergie de combinaison croît avec l'antagonisme de propriétés électriques; enfin, que *l'ordre électrique des corps combustibles s'accorde en général avec celui des oxides, de telle manière que les degrés d'oxidation les plus forts en affinité des divers radicaux, sont entre eux comme les radicaux eux-mêmes* (*).

Maintenant, il est connu que le potassium s'unit à tous les métaux; conséquemment, la potasse doit s'unir aux divers oxides métalliques. Donc : *lorsqu'on a versé un excès de potasse dans la dissolution d'un sel métallique, s'il s'est formé un précipité persistant, qui ne retienne aucune portion de l'acide du sel, ce précipité sera une combinaison de l'oxide métallique avec la potasse.*

(*) Essai sur la théorie des proportions chimiques et sur l'influence chimique de l'électricité, par J. J. Berzélius, année 1819.

Concluons de tout ceci que le précipité orangé, qui fulmine avec le soufre, est une combinaison formée entre l'oxide rouge de mercure et la potasse.

Cette induction peut être appuyée de beaucoup de faits. Bornons-nous au suivant : lorsqu'on chauffe du soufre, mêlé, soit avec de l'oxide rouge du commerce, soit avec du *précipité per se*, l'un et l'autre réduits en poudre impalpable, on n'obtient jamais d'effet bruyant, quelle que soit la proportion des matières. Et la cohésion n'a aucune part dans ces expériences : notre précipité orangé, soumis isolément à une forte calcination, ne perd rien de son aptitude fulminante.

Ainsi que nous l'avons annoncé, la poudre de Bayen se compose de :

Onze parties de précipité orangé ;

Deux parties de soufre.

De ce dosage d'expérience, qui cadre avec celui de Bayen, et qui est propre au maximum d'énergie fulminante, il résulterait : que le précipité orangé, que nous regardons comme un hydrargyrate alcalin, a la même constitution que tous les sels neutres de potasse, et se trouve formé de un atome d'alcali $\ddot{K}$ uni à deux atomes de deutoxide de mercure $\ddot{Hg}^2$; que la poudre de Bayen est composée de un atome de cet hydrargyrate $\ddot{K}\,\ddot{Hg}^2$ mêlé avec six atomes de soufre $6S$.

$$\ddot{K}\,\ddot{Hg}^2 = 6643.\,03 \ldots\ldots\ldots\ 11.$$
$$6S = 1206.\,96 \ldots\ldots\ldots\ 2.$$

Ainsi, dans cette poudre, comme dans la précédente, la fulmination est amenée par la force de la sulfatisation.

Des six atomes de soufre, incorporés dans le mixte, quatre se portent sur le mercure pour former du cinabre $2HgS^2$ qui se volatilise ; et les deux autres atomes, s'emparant d'abord de l'oxigène abandonné par le métal, s'unissent ensuite à la potasse pour la convertir en sulfate $\ddot{K}\,\dddot{S}^2$, ou produit fixe, lequel

renferme deux atomes d'oxigène de plus qu'il ne s'en trouvait dans le mixte avant la fulmination ; ce complément de deux atomes d'oxigène a dû être vivement soutiré de l'atmosphère ; et toutes les circonstances de la réaction foudroyante s'expliquent par cette capture.

Cet exemple prouve qu'il existe des compositions fulminantes sans azote.

Traités par un excès de soude ou de chaux, les deuto-sels de mercure donnent des précipités orangés qui fulminent aussi avec le soufre.

Si, dans une dissolution de nitrate d'argent, on verse un excès de potasse pure, il se fait un précipité brun qui, mêlé avec le sixième de son poids de soufre, fulmine sur un feu doux.

Vincennes, le 19 février 1825.